

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-062846

(43)Date of publication of application : 18.03.1991

---

(51)Int.Cl. C08L 67/02  
C08K 3/34  
C08K 9/04

---

(21)Application number : 01-199803

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC

(22)Date of filing : 31.07.1989

(72)Inventor : USUKI ARIMITSU  
KOJIMA YOSHITSUGU  
YANO KAZUHISA  
KOSUGI SHINICHI  
OKADA AKANE

---

**(54) POLYESTER COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the subject polyester composite material excellent in mechanical properties, thermal properties and water resistance and suitable for a film material, etc., by uniformly dispersing a layer clay mineral having an organic onium ion bonded in a polyester and carrying out linkage between the above mentioned two components.

**CONSTITUTION:** With a layer clay mineral, an organic onium salt is reacted to form an organic compound-clay mineral composite material in which the organic onium ion is bonded to the layer clay mineral. The resultant composite material is blended with aromatic polyester monomers in the presence of a compatibilizing agent (e.g.  $\beta$ -propyl lactone or  $\beta$ -propyl lactam) and the resultant mixture is polymerized. Or the resultant composite material is mixed and/or kneaded with an aromatic polyester in the presence of a compatibilizing agent to obtain the objective composite material where a layer clay mineral having an organic onium ion bonded is uniformly dispersed in a thermoplastic aromatic polyester and crosslinked by molecular chains of the polyester.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
 (12)【公報種別】特許公報(B2)  
 (11)【特許番号】第2627194号  
 (24)【登録日】平成9年(1997)4月18日  
 (45)【発行日】平成9年(1997)7月2日  
 (54)【発明の名称】ポリエステル複合材料及びその製造方法  
 (51)【国際特許分類第6版】

C08L 67/02 KKG  
 C08G 63/183 NPM  
 C08K 3/34 KJS  
 9/04

## 【FI】

C08L 67/02 KKG  
 C08G 63/183 NPM  
 C08K 3/34 KJS  
 9/04

【請求項の数】4

【全頁数】8

(21)【出願番号】特願平1-199803  
 (22)【出願日】平成1年(1989)7月31日  
 (65)【公開番号】特開平3-62846 /  
 (43)【公開日】平成3年(1991)3月18日 /  
 (73)【特許権者】

【識別番号】999999999

【氏名又は名称】株式会社豊田中央研究所

【住所又は居所】愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)【発明者】

【氏名】臼杵 有光

【住所又は居所】愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)【発明者】

【氏名】小島 由継

【住所又は居所】愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)【発明者】

【氏名】矢野 一久

【住所又は居所】愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)【発明者】

【氏名】小杉 真一

【住所又は居所】愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)【発明者】

【氏名】岡田 茜

【住所又は居所】愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【審査官】佐藤 健史

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性芳香族ポリエステルと、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物と、相溶化剤とを含み、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物が、相溶化剤の親和作用により、熱可塑性芳香族ポリエステル中に均一に分散しかつ熱可塑性芳香族ポリエステルの分子鎖によって橋かけされた構造を有していることを特徴とするポリエステル複合材料。

【請求項2】前記の橋かけされた構造が層状粘土鉱物に結合した有機オニウムイオンと熱可塑性芳香族ポリエステルの分子鎖との絡み合いによって支持されていることを特徴とする請求項(1)に記載のポリエステル複合材料。

【請求項3】層状粘土鉱物を有機オニウム塩と反応させて有機オニウムイオンが層状粘土鉱物に結合した有機粘土複合体を形成する工程と、前記有機粘土複合体と芳香族ポリエステルモノマーとを相溶化剤の存在下に混合する工程と、前記芳香族ポリエステルモノマーを重合させる工程とを含むことを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項4】層状粘土鉱物を有機オニウム塩と反応させて有機オニウムイオンが層状粘土鉱物に結合した有機粘土複合体を形成する工程と、前記有機粘土複合体と芳香族ポリエステルとを相溶化剤の存在下に混合又は／及び混練する工程とを含むことを特徴とするポリエステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 〔産業上の利用分野〕

本願発明はポリエステル複合材料及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、層状粘土鉱物を均一に分散、結合させた熱可塑性芳香族ポリエステルの複合材料及びその製造方法に関する。

## 〔従来の技術とその問題点〕

ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表される熱可塑性芳香族ポリエステル(以下、単にポリエステルともいう。)は優れた機械的強度(例えば、弾性率)、電気絶縁性、耐薬品性、加工性および表面外観性(例えば、表面の滑らかさ)を有しており、いわゆるエンジニアリングプラスチックとして、あるいはフィルム材等の用途に広く使用されている。

しかし一方では、剛性(例えば、表面の傷付き難さ)、耐熱性や耐水性(耐加水分解性)に不十分な点があり、このため、表面損傷を嫌う部品、自動車のエンジンまわりの部分のような高温環境で使用される部品、あるいは湿気の多い場所で使用されるような部品等への適用が制約されているという問題があった。

そして、このような問題に対応するために、例えば、クレイなどの無機質充填剤を有機シランで処理したものとポリエステルのブレンドが提案されている(例えば特開昭51-24653号公報、特開昭51-24654号公報など)。しかし、この従来技術では、層状粘土鉱物の各単位層を互いに分離しておくという前処理が行われていないため、粘土鉱物の巨大粒子(多数の単位層が積層固着したブロック状粒子)による糸、フィルムなどの成形工程におけるフィルターの目詰まり、糸切れ、フィルム破れが発生する。特にポリエチレンテレフタレートではフィッシュアイ(魚の目状の微小欠点)や磁気テープにおけるドロップアウト(磁気記録の抜け)などの問題があった。またこの従来技術では材料中において層状粘土鉱物が各単位層ごとに分離して均一に分散していない点と、従ってまた層状粘土鉱物が材料中における高次立体構造(例えば、橋かけ構造)の形成にほとんど寄与しない点とから、剛性、耐熱性、耐水性の改善も不十分なものであった。

一方、ポリアミド樹脂の分野においては、本件出願人の出願に係る特願昭60-217396号(特開昭62-74957号公報)に開示された複合材料のように、層状粘土鉱物を膨潤化剤(有機オニウムイオン)で前処理し、これをポリアミドモノマーと混合して重合させたポリアミド-粘土複合材料が提供されている。この複合材料においては、膨潤化剤で前処理された層状粘土鉱物が各単位層ごとに分離して複合材料中に均一に分散し、かつこれらの層状粘土鉱物を介してポリアミド分子鎖が橋かけ構造を形成するために、ポリアミド樹脂の剛性、耐熱性、耐水性が著しく改善される。従って、このようなポリアミド-粘土複合材料において施した技術的手段をポリエステルに対して有効に適用できれば、上記各種の従来技術におけるような様々の欠点を伴わない複合材料を実現できるものと考えられる。しかしながら、ポリエステルにおいては、分子鎖中にエステル結合やベンゼン環を有する点等の構造上の特性から、ポリアミドとは異なり層状粘土鉱物とのなじみ(親和性)が不足するという特有の制約がある。従って単に膨潤化剤で前処理した層状粘土鉱物をポリエステルに添加しても、層状粘土鉱物の均一な分散等は実現せず、所期の物性を有するポリエステル複合材料は得られない。

## 〔発明の目的〕

そこで本願発明は、まず、層状粘土鉱物が均一に分散しかつポリエステル分子鎖の橋かけ構造に寄与しているようなポリエステル-粘土複合材料を提供することを目的とし、ひいては材料に見られない機械的物性、熱的物性、耐水性のトータルバランスに優れ、しかも、フィルム材等としても優れたポリエステル複合材料を提供することを目的とする。さらに、このようなポリエステル複合材料の有用な製造方法を提供することをも目的とする。

## 〔発明の説明〕

## (第1発明の構成)

上記の目的を達成するため第1の発明は、熱可塑性芳香族ポリエステルと、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物と、相溶化剤とを含み、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物が、相溶化剤の親和作用により、熱可塑性芳香族ポリエステル中に均一に分散しかつ熱可塑性芳香族ポリエステルの分子鎖によって橋かけされた構造を有しているポリエステル複合材料である。

## (第1発明の作用および効果)

本発明の複合材料は、機械的物性、熱的物性、耐水性のトータルバランスに優れ、しかも、フィルム成形材としても優れた複合材料である。

このように、本発明の複合材料が、かかる効果を発揮するメカニズムについては、まだ必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

即ち、本発明の複合材料は、相溶化剤が有機オニウムイオンを有する層状粘土鉱物およびポリエステルとの両者と接触して両者のなじみを良くしているために、ポリエステルの分子鎖が前記の有機オニウムイオンと絡み合う。その結果として、ポリエステルの分子鎖が有機オニウムイオンを有する層状粘土鉱物に橋かけされた構造を有することになり、熱的、あるいは機械的に変形させることが困難である。そのために引張強度や弾性率などの機械的性質、軟化温度や高温強度などの熱的性質が優れている。また上記した相溶化剤の親和性改善作用により、複合材料中に層状粘土鉱物が均一に分散しているために、これが水のバリアーとなり吸水性が低下する。また、層状粘土鉱物のサイズが一般的に1000 Åであり非常に細かいためにフィルム成形材としての特性が損なわれない。

(第2発明の構成)

次に、上記の第1発明をより具体化した第2発明について説明する。

この第2発明において、前記第1発明の熱可塑性芳香族ポリエステルとは、芳香環を含む熱可塑性の飽和又は不飽和ポリエステルで、芳香族ジカルボン酸(あるいはそのエステル誘導体)を主成分とする酸成分とジオール成分の重縮合反応により得られる重合体ないし共重合体である。ここでいう芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリレンジカルボン酸などが挙げられ、なかでもテレフタル酸が好ましく使用できる。

これらの芳香族ジカルボン酸は2種以上を混合して使用してもよい。なお、ポリエステル成分の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸とともにアジピン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸を一種以上混合して使用することができる。

また、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどの脂環族ジオール、キシリレンジグリコール、ビス(4,4'-ジヒドロキシフェニル)エタンなどの芳香族ジオール、およびそれらの混合物などが挙げられる。なおポリエステル複合材料をゴム化させない程度の少量であれば、分子量400~6,000の長鎖ジオールすなわち、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどを1種以上共重合してもよい。本発明のポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのほか、ポリエチレンイソフタレート・テレフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート・イソフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート・デカンジカルボキシレート共重合体などの共重合ポリエステルが挙げられる。なかでもポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートが好ましい。

本発明の複合材料における有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物とは、陽イオン交換能力を持つ層状粘土鉱物の無機イオンが有機オニウムイオンに置換されたものであり、有機オニウムイオンは粘土鉱物中の無機イオンとイオン交換することにより、粘土鉱物の層間を拡げる役割を有するものである。

有機オニウムイオンは、 $X^+-R-Y$ で表され、 $X^+$ はアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、ホスホニウムイオン又はスルホニウムイオンなどである。Rはアルキル基、フェニル基、アルキレン基等の有機化合物基であり、その種類は特に限定されない。Yは、水素、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、ニトロ基、スルホン基およびそれらの誘導体等からなる。なかでも4-アミノドデカン酸イオン、6-アミノカプロン酸イオン、12-アミノドデカン酸イオン、18-アミノオクタデカン酸イオンが好ましい。

層状粘土鉱物は、モンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ヘクトライト、およびスティブンサイト等のスメクタイト系粘土鉱物やバーミキュライト、ハロイサイト、および膨潤性マイカなどがあり、天然のものでも合成されたものでもよい。

なお、層状粘土鉱物は、ミキサー、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル、らい解機等を用いて粉碎し、予め所望の形状、大きさのものとしておくことが好ましい。

本発明の複合材料における相溶化剤とはポリエステルおよび有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物の両方にたいして親和性を持つ化合物のことであり、(a)β-プロピルラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトンなどのラクトン類およびその重合体、(b)β-プロピルラクタム、γ-ブチロラクタム、δ-バレロラクタム、ε-カプロラクタムなどのラクタム類およびそ

の重合体、(c)前述の熱可塑性芳香族ポリエステルオリゴマー、(d)γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのシラン系カップリング剤およびトリ(ステアリル)チタネートオソプロポキシド、トリ(ドデシルベンゼンスルホニル)チタネートイソプロポキシドなどのチタネート系カップリング剤が挙げられる。これらは一種を単独で用いても良いし、二種以上を併用して用いることもできる。

本発明において層状粘土鉱物の「分散」とは、それぞれが平均的に20 Å以上の層間距離を保ち、均一に分散していることをいう。ここで、層間距離とは層状珪酸塩の平板の重心間の距離を言い、均一に分散するとは層状珪酸塩の単位層の一枚一枚がもしくは平均的にかさなりが5層以下の多層物が平行にまたはランダムに、もしくは平行とランダムが混在した状態で、その50%以上が、好ましくは70%以上が塊を形成することなく分散している状態を言う。

本発明の複合材料は、熱可塑性芳香族ポリエステル、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物、相溶化剤の他に必要に応じて、ポリカーボネート、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)などのポリアミド系樹脂、ポリスチレン(PS)、スチレン・アクリロニトリル共重合体(SAN)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)などのビニル系重合体、メタクリル酸-ブタジエンスチレン三元共重合体(MBS)樹脂、ABS樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体などのオレフィン系樹脂などの他ポリエステル以外の樹脂を適宜混合することによって、さらに望ましい物性、特性に調節することも可能である。また目的に応じて顔料や染料、ガラス繊維、金属繊維、金属フレーク、炭素繊維などの補強材や充填材、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤および難燃剤などを添加することができる。

本発明の複合材料は、直接射出成形や加熱加圧成形などで成形して利用してもよい。また、重合反応を所定の型中で進行させて成形体を得てもよい。

ポリエステルが50重量部未満、相溶化剤が30重量部以上の場合には得られる複合材料中のポリエステルマトリックスの量が少なくなるために、ポリエステルの優れた機械的性質、電気的性質、耐薬品性、加工性が損なわれてしまう。有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物が50重量部以上の場合にはマトリックス成分が少ないために有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物の均一分散が妨げられ、脆い材料となってしまう。

ポリエステルが99重量部以上、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物が0.1重量部以下の場合には、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物の量が少なすぎるためにポリエステルマトリックスにおよぼす影響が少なく改質までにいたらない。

有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物中の有機オニウムイオンと層状粘土鉱物の割合は特に限定しない。

層状粘土鉱物は、陽イオンの交換容量が50~300ミリ当量/100gと、反応させるモノマーとの接触面積が大きい粘土鉱物である。

ここで、陽イオン交換容量を50~300ミリ当量/100gとしたのは、該容量が300ミリ当量/100gを超えた場合、層状粘土鉱物の層間の結合力が強固なため本発明の目的とする複合材を得ることが困難となるからである。また、50ミリ当量/100g未満の場合には、有機オニウムイオンによる交換吸着が充分に行えず、目的とする複合材料を得ることが困難となるからである。

本発明におけるポリエステルは、フェノール/テトラクロルエタン=6/4(重量比)溶液の30℃で測定した極限粘度が、0.5~0.2のものが好ましい。極限粘度が0.5未満の場合には得られる成形品の衝撃強度が低く、2.0より大きい場合には成形品表面の光沢が劣るため好ましくない。

(第2発明の作用・効果)

第2発明の作用、効果は前記第1発明の作用、効果と基本的には同様であるが、熱可塑性芳香族ポリエステル、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物、相溶化剤をそれぞれ前記した重量部の範囲で含むことにより、物理的性質、熱的性質、耐水性のトータルバランスに優れると共にフィルム材等としても優れた実用的なポリエステル複合材料を提供することができる。

(第3発明の構成)

前記の目的のうち、ポリエステル複合材料の有用な製造方法を提供するための第3発明の構成は、層状粘土鉱物を有機オニウム塩と反応させて有機オニウムイオンが層状粘土鉱物に結合した有機粘土複合体を形成する工程と、前記有機粘土複合体と芳香族ポリエステルモノマーとを相溶化剤の存在下に混合する工程と、前記芳香族ポリエステルモノマーを重合させる工程とを含むことである。

ここで、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物の合成法に関しては特に制限はなく、種々



の方法により合成することができる。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン等のうち一種または二種以上の溶媒中で層状粘土鉱物と有機オニウムイオンを混合することにより合成することができる。例えば、層状粘土鉱物がモンモリロナイトの場合、水、メタノール、エタノールのうち一種または二種以上を用いることが望ましい。そして通常は、これらの溶媒を予め除去してから次の複合材料の形成工程を行うが(乾式法)、水以外の溶媒を使用した場合は、溶媒がポリエステルの加水分解を促進しない点、溶媒除去のための工程をなくして省略化、省エネルギー化できる点、溶媒を含んだままの有機粘度複合体を用いるとポリエステルに対するマクロな均一分散性を得やすい点より、溶媒を除去しないまま(ウェットな状態で)複合材料の成形工程に用いても良い(湿式法)。又、本発明の方法は、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物の存在下で熱可塑性芳香族ポリエステルの重合を行ったのちに、相溶化剤を混合し、熔融混練することにより製造するプロセスによっても良く、また、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物と相溶化剤を混合又は熔融混練したものの存在下で熱可塑性芳香族ポリエステルを重合するプロセスによっても良い。

#### (第3発明の作用・効果)

本発明によって、前記第1発明又は第2発明に係るポリエステル複合材料を製造することができる。即ち、第1発明の作用、効果として前記したように、相溶化剤の存在下で、本来は親和性のない有機粘土複合体とポリエステルモノマーとを接触させると両者間のなじみが良くなって、層状粘土鉱物が均一に分散しかつポリエステルの分子鎖が層状粘土鉱物を介して橋かけされた構造のポリエステル複合材料がもたらされるのである。

また、本発明では、ポリエステルモノマーを有機粘土複合体と混合した状態で重合させるので、層状粘土鉱物間で重合反応が行われ、ポリエステル複合材料における層状粘土鉱物の分散性が特に良好である。

#### (第4発明の構成)

ポリエステル複合材料の有用な製造方法を提供するための第4発明の構成は、層状粘土鉱物を有機オニウム塩と反応させて有機オニウムイオンが層状粘土鉱物に結合した有機粘土複合体を形成する工程と、前記有機粘土複合体と芳香族ポリエステルとを相溶化剤の存在下に混合又は／及び混練する工程とを含むことである。

又、本発明の複合材料の製造法に関しては、熱可塑性芳香族ポリエステル、有機オニウムイオンを含む層状粘土鉱物、相溶化剤を強力な攪拌機で十分に混合したのちに一軸または二軸の押出機で熔融混練するプロセスによっても良く、また、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物と相溶化剤とを混合又は熔融混練したものと熱可塑性芳香族ポリエステルとを混合した後熔融混練するプロセスによっても良い。

#### (第4発明の作用・効果)

本発明によっても、前記第3発明における場合と同様の作用により、第1発明又は第2発明に係るポリエステル複合材料を製造することができる。

又本発明では、既に重合されたポリエステルの有機粘土複合体と混合又は／及び混練するので、重合材料の切替え時における切替えロスを少なくすることができる点等の工程上の利点がある。

実施例 以下、本発明の実施例を説明する。

剛性の評価として引張弾性率を、耐熱性の評価として熱変形温度を、ASTMに準じて測定した。耐水性の評価として、引張試験片を100℃の沸騰水に、30分間浸漬処理した後の重量変化率を測定した。

フィルム成形性は、実際にフィルム成形を試みて可能なものは○、不可能なものは×と判定した。  
実施例1 100gの山形県産モンモリロナイト(陽イオン交換容量119ミリ当量/100g)を3■の水に分散し、これに51.2gの12-アミノドデカン酸と24.1gの濃塩酸(濃度36%)を加え、室温で60分間攪拌した。更に、十分水洗した後、ブフナーロートを用いて吸引濾過し、含水状態の複合体を得た。この含水複合体を凍結乾燥して12-アミノドデカン酸のアンモニウムイオンを含むモンモリロナイト(複合体A)を合成した。

そしてこの複合体Aを25g、ε-カプロラクトン重合体を42g、ポリブチレンテレフタレート(以下PBTと略す)樹脂(ポリプラスチックス(株)社製“ジュラネックス”2000-商標)933gをヘンシェルミキサーでブレンドした後、250℃で押出／成形し、成形品を作成して物性を評価した。

実施例2 前記の複合体Aを125g、ε-カプロラクトン重合体を75g、PBT樹脂(ポリプラスチックス(株)社製“ジュラネックス”2000)800gをヘンシェルミキサーでブレンドした後、実施例1と同様にして成形品を作成し、物性を評価した。



実施例3 前記の複合体Aを25g、別途合成したポリブチレンテレフタレートオリゴマー(分子量1,000程度)を15g、PBT樹脂(ポリプラスチックス(株)社製“ジュラネックス”2000)960gをヘンシェルミキサーでブレンドした後、実施例1と同様にして成形品を作成し、物性を評価した。

実施例4 100gの山形県産モンモリロナイト(陽イオン交換容量119ミリ当量/100g)を3■の水に分散し、これに30.8gの6-アミノカプロン酸と24.1gの濃塩酸(濃度36%)を加え、室温で60分間攪拌した。更に、十分水洗した後、ブフナーロートを用いて吸引ろ過し、含水状態の複合体を得た。この含水複合体を凍結乾燥して6-アミノカプロン酸のアンモニウムイオンを含むモンモリロナイト(複合体B)を合成した。

そしてこの複合体Bを25g、ε-カプロラクタム重合体を45g、PBT樹脂(ポリプラスチックス(株)社製“ジュラネックス”2000)930gをヘンシェルミキサーでブレンドした後、実施例1と同様にして成形品を作成し、物性を評価した。

実施例5 100gの膨潤性マイカ(陽イオン交換容量254ミリ当量/100g)を3■の水に分散し、これに102.4gの12-アミノドデカン酸と48.2gの濃塩酸(濃度36%)を加え、室温で60分間攪拌した。更に、十分水洗した後、ブフナーロートを用いて吸引ろ過し、含水状態の複合体を得た。この含水複合体を凍結乾燥して12-アミノドデカン酸のアンモニウムイオンを含む膨潤性マイカ(複合体C)を合成した。

そしてこの複合体Cを25g、シラン系カップリング剤(日本ユニカー(株)社製A-186)を0.25g、PBT樹脂(ポリプラスチックス(株)社製“ジュラネックス”2000)974.75gをヘンシェルミキサーでブレンドした後、実施例1と同様にして成形品を作成し、物性を評価した。

実施例6 100gの合成サポナイト(陽イオン交換容量119ミリ当量/100g)を3■の水に分散し、これに51.2gの12-アミノドデカン酸と24.1gの濃塩酸(濃度36%)を加え、室温で60分間攪拌した。更に、十分水洗した後、ブフナーロートを用いて吸引ろ過し、含水状態の複合体を得た。この含水複合体を凍結乾燥して12-アミノドデカン酸のアンモニウムイオンを含む合成サポナイト(複合体D)を合成した。

そしてこの複合体Dを25g、シラン系カップリング剤(日本ユニカー(株)社製A-187)を0.25g、PBT樹脂(ポリプラスチックス(株)社製“ジュラネックス”2000)974.75gをヘンシェルミキサーでブレンドした後、実施例1と同様にして成形品を作成し、物性を評価した。

実施例7 前記複合体Aを25g、ε-カプロラクトン重合体を42g、1,4-ブタンジオール381.7gを攪拌装置付きのオートクレーブに導入し90℃で系内が均一になるように混合した後、テレフタル酸703.8g、テトラブチルチタネート2gを添加して常法により重合反応を行った。得られた複合材料は933gのPBTを含む。この複合材料を実施例1と同様にして成形品を作成し、物性を評価した。

比較例1 PBT樹脂(ポリプラスチックス(株)社製“ジュラネックス”2000)を実施例1と同様にして物性を評価した。

比較例2 山形県産モンモリロナイトを25g、ε-カプロラクトン重合体を42g、PBT樹脂(ポリプラスチックス(株)社製“ジュラネックス”2000)933gをヘンシェルミキサーでブレンドした後、実施例1と同様にして成形品を作成し、物性を評価した。

比較例3 前記複合体Aを25g、PBT樹脂(ポリプラスチックス(株)社製“ジュラネックス”2000)975gをヘンシェルミキサーでブレンドした後、実施例1と同様にして成形品を作成し、物性を評価した。

比較例4 ガラス繊維(旭ファイバーグラス(株)社製“グラスロン”JA429-商標)25g、PBT樹脂(ポリプラスチックス(株)社製“ジュラネックス”2000)975gをヘンシェルミキサーでブレンドした後、実施例1と同様にして成形品を作成し、物性を評価した。

以上の、実施例1～7、比較例1～4の結果を表1に示す。

表

1

		実施例							比較例			
No		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
組成	層状粘土鉱物の種類	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト	膨潤性マイカ	合成サボナイト	モンモリロナイト		モンモリロナイト	モンモリロナイト	ガラス繊維
	有機オニウムイオンの種類	12-アミノドデカン酸イオン	12-アミノドデカン酸イオン	12-アミノドデカン酸イオン	6-アミノカプロン酸イオン	12-アミノドデカン酸イオン	12-アミノドデカン酸イオン	12-アミノドデカン酸イオン			12-アミノドデカン酸イオン	
	有機粘土鉱物の量(重量部)	2.5	12.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		2.5	2.5	2.5
	相溶化剤の種類	ポリ-ε-カプロラクトン	ポリ-ε-カプロラクトン	PBTオリゴマー	ポリ-ε-カプロラクタム	カップリング剤 A-186	カップリング剤 A-187	ポリ-ε-カプロラクトン		ポリ-ε-カプロラクトン		
	相溶化剤の量(重量部)	4.2	7.5	1.5	4.5	0.025	0.025	4.2		4.2		
	PBTの量(重量部)	93.3	80	96	93	97.475	97.475	93.3	100	93.3	97.5	97.5
物性	引張弾性率(GPa)	1.07	1.35	1.28	1.41	1.34	1.24	1.15	0.99	1.03	1.10	1.19
	熱変形温度(°C)	72	100	80	75	82	75	75	58	68	72	78
	吸水率(%)	0.70	0.28	0.50	0.85	0.50	0.60	0.54	1.43	1.31	1.20	0.98

実施例8 テレフタル酸ジメチル828g、エチレングリコール630g、酢酸カルシウム0.5g、三酸化アンチモン0.12gを攪拌装置付きのオートクレーブに導入し、窒素気流中で197°C、2時間攪拌した。その後220°Cで20分間保持した後、280°Cで1時間反応させ、留出してくる水、メタノール、およびエチレングリコールを除去した。

さらに反応容器内を0.1mmHgで減圧にし、エチレングリコールが留出しなくなるまで反応を続けた。得られた重合体であるポリエチレンテレフタレート(重合体E)の数平均分子量は25,000であった。

この重合体Eを974.25g、前記複合体Aを25g、シラン系カップリング剤(日本ユニカー(株)社製A-186)0.25gをヘンシェルミキサーでブレンドした後、280°Cで押出した。その後成形温度280°C、金型温度150°Cで成形品を作成して物性を評価した。また、280°Cでフィルム成形性を評価した。

実施例9 前記複合体Aを25g、ε-カプロラクトン重合体を42g、シラン系カップリング剤(日本ユニカー(株)社製A-186)を0.25g、前記重合体E932.75gをヘンシェルミキサーでブレンドした後、実施例8と同様にして成形品を作成し、物性を評価した。

実施例10 前記複合体(B)を25g、ε-カプロラクタム重合体を42g、重合体E933gをヘンシェルミキサーでブレンドした後、実施例8と同様にして成形品を作成し、物性を評価した。

実施例11 前記複合体Aを25g、ε-カプロラクトン重合体を42g、エチレングリコール400gを攪拌装置付きのオートクレーブに導入し90°Cで系内が均一になるように混合した。その後、酢酸カルシウム0.6g、三酸化アンチモン0.15gを導入し、窒素気流中で198°C、2時間攪拌した。その後220°Cで30分間保持した後、280°Cで2時間反応させ、留出してくる水、メタノール、およびエチレングリコールを除去した。

さらに反応容器内を0.1mmHgまで減圧にし、エチレングリコールが留出しなくなるまで反応を続けた。得られた重合体であるポリエチレンテレフタレート(933g)の数平均分子量は22,000であった。

得られた重合体を実施例8と同様にして成形品を作成し、物性を評価した。

比較例5 前記重合体Eを実施例8と同様にして成形品を作成し、物性を評価した。

比較例6 ガラス繊維(旭ファイバーグラス(株)社製“グラスロン”JA429-商標)25g、前記重合体E975gをヘンシェルミキサーでブレンドした後、実施例8と同様にして物性を評価した。

比較例7 前記複合体A300g、シラン系カップリング剤(日本ユニカー(株)社製A-186)1g、前記重

合体E699gをヘンシェルミキサーでブレンドした後、実施例8と同様にして物性を評価した。  
以上の、実施例8～11、比較例5～7の結果を表2に示す。

表

2

		実施例				比較例		
No		8	9	10	11	5	6	7
組成	層状粘土鉱物の種類	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト		ガラス繊維	モンモリロナイト
	有機オニウムイオンの種類	12-アミノドデカン酸イオン	12-アミノドデカン酸イオン	6-アミノカブロン酸イオン	12-アミノドデカン酸イオン			12-アミノドデカン酸イオン
	有機粘土鉱物の量(重量部)	2.5	2.5	2.5	2.5		2.5	30
	相溶化剤の種類	カップリング剤A-186	ポリ-εカプロラクトン カップリング剤A-186	ポリ-εカプロラクタム	ポリ-εカプロラクトン			カップリング剤A-186
	相溶化剤の量(重量部)	0.025	4.2 0.025	4.2	4.2			0.1
	PETの量(重量部)	97.425	93.275	93.3	93.3	100	97.5	69.9
物性	引張弾性率(GPa)	1.34	1.38	1.32	1.41	1.15	1.30	1.45
	熱変形温度(℃)	89	92	91	91	78	90	102
	吸水率(%)	0.51	0.34	0.81	0.48	1.35	1.05	0.50
	フィルム成形性	○	○	○	○	×	×	×

以上、実施例および比較例から明らかなように、本発明の複合材料は、機械的物性、熱的物性、耐水性のトータルバランスに優れ、しかも、フィルム成形材としても有用である。  
それに較べて、ガラス繊維のブレンドの場合は、機械的物性、熱的物性は改善されるが耐水性の改善は不十分であり、フィルムを成形することも不可能である。  
相溶化剤を用いない場合には、機械的物性、熱的物性の改善も不十分であるが、特に層状粘土鉱物の分散が均一でないことに起因して、耐水性の改善が不十分であり、フィルムの成形も不可能である。有機オニウムイオンを含まない層状粘土鉱物を用いた場合も同様である。  
また、有機オニウムイオンを含む層状粘土鉱物を所定量以上用いた場合も、層状粘土鉱物の凝集に起因してフィルムの成形が不可能である。

## 分野

---

### 〔産業上の利用分野〕

本願発明はポリエステル複合材料及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、層状粘土鉱物を均一に分散、結合させた熱可塑性芳香族ポリエステルの複合材料及びその製造方法に関する。

## 効果

### (第1発明の作用および効果)

本発明の複合材料は、機械的物性、熱的物性、耐水性のトータルバランスに優れ、しかも、フィルム成形材としても優れた複合材料である。

このように、本発明の複合材料が、かかる効果を発揮するメカニズムについては、まだ必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

即ち、本発明の複合材料は、相溶化剤が有機オニウムイオンを有する層状粘土鉱物およびポリエステルとの両者と接触して両者のなじみを良くしているために、ポリエステルの分子鎖が前記の有機オニウムイオンと絡み合う。その結果として、ポリエステルの分子鎖が有機オニウムイオンを有する層状粘土鉱物に橋かけされた構造を有することになり、熱的、あるいは機械的に変形させることが困難である。そのために引張強度や弾性率などの機械的性質、軟化温度や高温強度などの熱的性質が優れている。また上記した相溶化剤の親和性改善作用により、複合材料中に層状粘土鉱物が均一に分散しているために、これが水のバリアーとなり吸水性が低下する。また、層状粘土鉱物のサイズが一般的に1000 Åであり非常に細かいためにフィルム成形材としての特性が損なわれない。

### (第2発明の構成)

次に、上記の第1発明をより具体化した第2発明について説明する。

この第2発明において、前記第1発明の熱可塑性芳香族ポリエステルとは、芳香環を含む熱可塑性の飽和又は不飽和ポリエステルで、芳香族ジカルボン酸(あるいはそのエステル誘導体)を主成分とする酸成分とジオール成分の重縮合反応により得られる重合体ないし共重合体である。

ここでいう芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸などが挙げられ、なかでもテレフタル酸が好ましく使用できる。

これらの芳香族ジカルボン酸は2種以上を混合して使用してもよい。なお、ポリエステル成分の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸とともにアジピン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸を一種以上混合して使用することができる。

また、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどの脂環族ジオール、キシリレンジグリコール、ビス(4,4'-ジヒドロキシフェニル)エタンなどの芳香族ジオール、およびそれらの混合物などが挙げられる。なおポリエステル複合材料をゴム化させない程度の少量であれば、分子量400~6,000の長鎖ジオールすなわち、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどを1種以上共重合してもよい。本発明のポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのほか、ポリエチレンイソフタレート・テレフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート・イソフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート・デカンジカルボキシレート共重合体などの共重合ポリエステルが挙げられる。なかでもポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートが好ましい。

本発明の複合材料における有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物とは、陽イオン交換能力を持つ層状粘土鉱物の無機イオンが有機オニウムイオンに置換されたものであり、有機オニウムイオンは粘土鉱物中の無機イオンとイオン交換することにより、粘土鉱物の層間を拡げる役割を有するものである。

有機オニウムイオンは、 $X^+-R-Y$ で表され、 $X^+$ はアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、ホスホニウムイオン又はスルホニウムイオンなどである。Rはアルキル基、フェニル基、アルキレン基等の有機化合物基であり、その種類は特に限定されない。Yは、水素、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、ニトロ基、スルホン基およびそれらの誘導体等からなる。なかでも4-アミノドデカン酸イオン、6-アミノカプロン酸イオン、12-アミノドデカン酸イオン、18-アミノオクタデカン酸イオンが好ましい。

層状粘土鉱物は、モンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ヘクトライト、およびスティブンサイト等のスメクタイト系粘土鉱物やバーミキュライト、ハロイサイト、および膨潤性マイカなどがあり、天

然のものでも合成されたものでもよい。

なお、層状粘土鉱物は、ミキサー、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル、らい解機等を用いて粉碎し、予め所望の形状、大きさのものとしておくことが好ましい。

本発明の複合材料における相溶化剤とはポリエステルおよび有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物の両方にたいして親和性を持つ化合物のことであり、(a)β-プロピルラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトンなどのラクトン類およびその重合体、(b)β-プロピルラクタム、γ-ブチロラクタム、δ-バレロラクタム、ε-カプロラクタムなどのラクタム類およびその重合体、(c)前述の熱可塑性芳香族ポリエステルのオリゴマー、(d)γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのシラン系カップリング剤およびトリ(ステアリル)チタネートオソプロポキシド、トリ(ドデシルベンゼンスルホニル)チタネートイソプロポキシドなどのチタネート系カップリング剤が挙げられる。これらは一種を単独で用いても良いし、二種以上を併用して用いることもできる。

本発明において層状粘土鉱物の「分散」とは、それぞれが平均的に20 Å以上の層間距離を保ち、均一に分散していることをいう。ここで、層間距離とは層状珪酸塩の平板の重心間の距離を言い、均一に分散するとは層状珪酸塩の単位層の一枚一枚がもしくは平均的にかさなりが5層以下の多層物が平行にまたはランダムに、もしくは平行とランダムが混在した状態で、その50%以上が、好ましくは70%以上が塊を形成することなく分散している状態を言う。

本発明の複合材料は、熱可塑性芳香族ポリエステル、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物、相溶化剤の他に必要に応じて、ポリカーボネート、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)などのポリアミド系樹脂、ポリスチレン(PS)、スチレン・アクリロニトリル共重合体(SAN)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)などのビニル系重合体、メタクリル酸-ブタジエンスチレン三元共重合体(MBS)樹脂、ABS樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体などのオレフィン系樹脂などの他ポリエステル以外の樹脂を適宜混合することによって、さらに望ましい物性、特性に調節することも可能である。また目的に応じて顔料や染料、ガラス繊維、金属繊維、金属フレーク、炭素繊維などの補強材や充填材、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤および難燃剤などを添加することができる。

本発明の複合材料は、直接射出成形や加熱加圧成形などで成形して利用してもよい。また、重合反応を所定の型中で進行させて成形体を得てもよい。

ポリエステルが50重量部未満、相溶化剤が30重量部以上の場合には得られる複合材料中のポリエステルマトリックスの量が少なくなるために、ポリエステルの優れた機械的性質、電気的性質、耐薬品性、加工性が損なわれてしまう。有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物が50重量部以上の場合にはマトリックス成分が少ないために有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物の均一分散が妨げられ、脆い材料となってしまう。

ポリエステルが99重量部以上、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物が0.1重量部以下の場合には、有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物の量が少なすぎるためにポリエステルマトリックスにおよぼす影響が少なく改質までにいたらない。

有機オニウムイオンを結合した層状粘土鉱物中の有機オニウムイオンと層状粘土鉱物の割合は特に限定しない。

層状粘土鉱物は、陽イオンの交換容量が50～300ミリ当量/100gと、反応させるモノマーとの接触面積が大きい粘土鉱物である。

ここで、陽イオン交換容量を50～300ミリ当量/100gとしたのは、該容量が300ミリ当量/100gを超えた場合、層状粘土鉱物の層間の結合力が強固なため本発明の目的とする複合材を得ることが困難となるからである。また、50ミリ当量/100g未満の場合には、有機オニウムイオンによる交換吸着が充分に行えず、目的とする複合材料を得ることが困難となるからである。

本発明におけるポリエステルは、フェノール/テトラクロルエタン=6/4(重量比)溶液の30℃で測定した極限粘度が、0.5～0.2のものが好ましい。極限粘度が0.5未満の場合には得られる成形品の衝撃強度が低く、2.0より大きい場合には成形品表面の光沢が劣るため好ましくない。